

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Patent number: JP5070671
Publication date: 1993-03-23
Inventor: TAKAHASHI HIROSHI; OKAWACHI ICHIRO
Applicant: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO
Classification:
- international: C08K5/3492; C08K5/521; C08L67/02
- european:
Application number: JP19910261279 19910913
Priority number(s): JP19910261279 19910913

Abstract of JP5070671

PURPOSE: To provide the subject composition comprising a polyalkylene terephthalate, a reinforcing filler, a melamine-cyanuric acid adduct, and a specific phosphorus-based flame retardant in a specific ratio, having excellent flame retardancy and not causing the generation of a toxic gas and corrosion. **CONSTITUTION:** The objective composition comprising (A) 100 pts.wt. of a polyalkylene terephthalate having an intrinsic viscosity of 0.3-1.5dl/g (preferably 0.4-1.2 dl/g), (B) 30-250 pts.wt. of a reinforcing filler such as glass fibers or wollastonite, (C) 550 pts.wt. of a melamine-cyanuric acid adduct, and (D) a phosphorus-based flame-retardant of the formula (R₁-R₉, R'₅-R'₉ are H, alkyl).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70671

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 67/02

C 0 8 K 5/3492
5/521

識別記号

厅内整理番号

F I

技術表示箇所

K J D
KKD7167-4 J
7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-261279

(22)出願日

平成3年(1991)9月13日

(71)出願人

000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者

高橋 浩

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株

式会社四日市総合研究所内

(72)発明者

大川内 一郎

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株

式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 津国 雄 (外1名)

(54)【発明の名称】難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】下記の成分(A)、(B)、(C)及び

(D)並びに組成からなるポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物。

(A)固有粘度が0.3~1.5dl/gのポリアルキレンテレフタレート

100重量部

(B)強化充填材

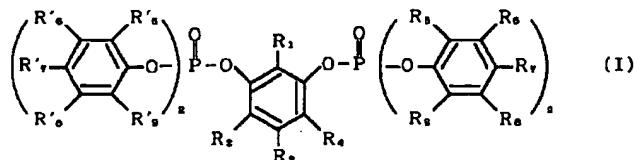
30~250重量部

(C)メラミン・シアヌル酸化付加物

5~50重量部

(D)式(I)

【化3】

(式中、R₁ ~ R₉ 及び R'₅ ~ R'₉ はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す)

で示されるリン系難燃剤

5~50重量部

【効果】難燃性が非常に優れており、かつ、ハロゲン系難燃剤を含まないので、有害ガスの発生及び腐食性が

なく、電気・電子機器部品材料として、工業的利用価値が極めて高い。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)、(B)、(C)及び

(D)並びに組成からなるポリアルキレンテレフタレー
ト系難燃性樹脂組成物。

(A) 固有粘度が0.3~1.5dl/gのポリアルキレンテレフタレート

100重量部

(B) 強化充填材

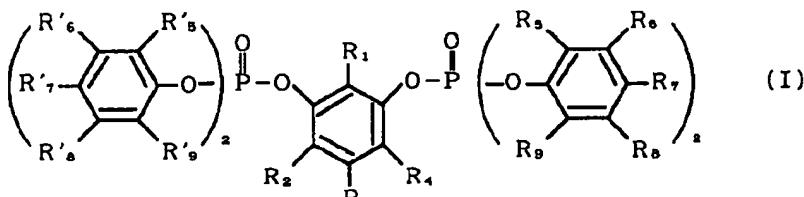
30~250重量部

(C) メラミン・シアヌル酸付加物

5~50重量部

(D) 式(I)

【化1】

(式中、R₁ ~ R₉ 及び R'₅ ~ R'₉ はそれぞれ水素
で示されるリン系難燃剤

原子又はアルキル基を表す)

5~50重量部

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使
用せずに難燃性を改良したポリアルキレンテレフタレー
ト系難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリブチ
レンテレフタレートに代表されるポリアルキレンテレフ
タレートは、その優れた特性から電気及び電子機器部品
並びに自動車部品などに広く使用されている。特に、電
気及び電子機器部品分野では、火災に対する安全性を確
保するため、難燃性を付与して使用される例が多い。

【0003】ポリアルキレンテレフタレートに難燃性を
付与するには、一般的にハロゲン系難燃剤が使用され
る。このため、混練時及び成形時にハロゲン系難燃剤の
一部が分解し、遊離のハロゲンガスやハロゲン化合物が
生成し、コンパンウンド用混練機や射出成形機等のシリ
ンダー、スクリュー及び金型の表面を腐蝕させたり、電
気・電子機器部品分野では、金属部品を腐蝕させ、接点
不良や導通不良を引き起したりする。更に、ハロゲン系
難燃剤の中には、分解発生するガスに極めて少量なが
ら、毒性のあるものも含まれる例がある。

(A) 固有粘度が0.3~1.5dl/gのポリアルキレンテレフタレート

100重量部

(B) 強化充填材

30~250重量部

(C) メラミン・シアヌル酸付加物

5~50重量部

(D) 式(I)

【化2】

【0004】

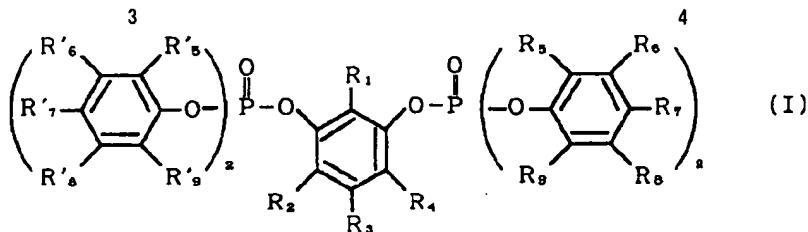
【発明が解決しようとする課題】従来、このような問題
点を解決するための検討が種々なされてきたが、有効な
解決策は見出されていない。特公昭60-33850号
公報では、メラミン・シアヌル酸付加物をポリアルキ
レンテレフタレート系ポリエステルに対し3~30重量%
添加して難燃化を図ることが提案されているが、この手
法においても難燃性のUL (Underwriter's Laborator
y) 規格のうち、特に難燃規格として重要なV-Oレベ
ルには到達し得なかった。本発明は、かかる問題点を解
決することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討
を重ねた結果、ポリアルキレンテレフタレートに、メラ
ミン・シアヌル酸付加物と特定のリン系難燃剤を配合す
ることにより、ハロゲン系難燃剤を使用せずに、高度の
難燃性の付与が可能であることを見出し、本発明に到達
した。

【0006】すなわち、本発明は、下記の成分(A)、
(B)、(C)及び(D)並びに組成からなるポリアル
キレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物である。

【0007】



示されるリン系難燃剤

(式中、R₁～R₉ 及び R'₅～R'₉ はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す)

【0008】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の成分 (A) であるポリアルキレンテレフタレートは、ジカルボン酸成分の少なくとも 40 モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分とジオール成分とを縮合重合させて得られるポリアルキレンテレフタレートである。

【0009】上記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分の例としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドекサンジカルボン酸などの炭素数 2～20 の脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフトアレンジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4, 4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；又はシクロヘキサンジカルボンなどの脂環式ジカルボン酸が挙げられ、これらは 2 種以上の混合物として用いてよい。

【0010】一方、ジオール成分としては、炭素数 2～20 の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブantanジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなど；又は、分子量 400～6, 000 の長鎖グリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0011】代表的なポリアルキレンテレフタレートの例は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどである。

【0012】これらのポリアルキレンテレフタレートは、フェノールとテトラクロルエタンの重量比 1:1 の混合溶媒で 30°C で測定した固有粘度が 0.3～1.5 dl/g、好ましくは 0.4～1.2 dl/g である。0.3 dl/g 未満では組成物の機械的強度が十分でなく、また、1.5 dl/g を超えると流動性が著しく悪くなり、成形が困難となる。

【0013】次に、本発明の成分 (B) である強化充填材は、繊維状や粒状又は粉状の有機・無機物である。繊維状の強化充填材の例としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、セッコウ繊維、ステンレススチール繊維、ポロン繊

5～50 重量部

維、炭素繊維、ケブラー（商品名：デュポン社製、ポリパラフェニレンテレフタルアミド）繊維などが挙げられる。

【0014】また、粒状又は粉状の強化充填材の例としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリソ、マイカ、クレー、ペントナイト、アスペスト、タルク、アルミニシリケートなどのケイ酸塩；アルミナ、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイドなどの炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩；その他ガラスビーズ、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化ケイ素などが挙げられる。

【0015】これら強化充填材 (B) は、1 種又は 2 種以上が用いられ、必要ならば、シラン系又はチタン系のカップリング剤で予備処理しても良い。

【0016】これら強化充填材 (B) の配合量は、ポリアルキレンテレフタレート (A) 100 重量部に対して、30～250 重量部、好ましくは 35～200 重量部である。30 重量部未満では、強化充填材としての効果、すなわち、組成物の機械的強度及び耐熱性が発現せず、250 重量部を超えると成形時の流動性が悪く、実用的でない。

【0017】成分 (C) のメラミン・シアヌル酸付加物とはメラミン (2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン) とシアヌル酸 (2, 4, 6-トリヒドロキシー-1, 3, 5-トリアジン) 及び／又はその互変異性体が形成する付加物である。

【0018】これらメラミン・シアヌル酸付加物 (C) の配合量は、ポリアルキレンテレフタレート (A) 100 重量部に対して、5～50 重量部、好ましくは 10～40 重量部である。5 重量部未満ではリン系難燃剤と併用しても難燃性が十分でない場合もあり、50 重量部を超えると機械的強度が実用的なレベルを保持し得ない。

【0019】成分 (D) の式 (I) のリン系難燃剤としては、レゾルシノール ビス (ジフェニルホスフェート) やレゾルシノール ビス (ジ-p-メチルフェニルホスフェート) が好適である。

【0020】これらリン系難燃剤 (D) の配合量は、ポリアルキレンテレフタレート (A) 100 重量部に対して、5～50 重量部、好ましくは 7～40 重量部である。7 重量部未満ではメラミン・シアヌル酸付加物と併用しても難燃性が十分でない場合もあり、50 重量部を

5

超えると機械的強度が実用レベルを保持しえない。

【0021】本発明の組成物に対しては、本発明の目的を損わない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、結晶核剤、結晶化促進剤、顔料、着色剤、帯電防止剤などを配合することができる。

【0022】本発明の難燃性樹脂組成物は、以上の各成分から、通常の溶融混練法で容易に製造することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。 10

【0024】実施例1～7及び比較例1～3

ポリアルキレンテレフタレート(A)、強化充填材(B)、メラミン・シアヌル酸付加物(C)及びリン系

6

難燃剤(D)として表1に示す材料を、同表に示す組成で配合し、径40mmの単軸押出機で溶融混練し、ペレット化し、それぞれ実施例1～7及び比較例1～3の難燃性樹脂組成物を得た。

【0025】得られたペレットを130℃、5時間乾燥した後、日本製鋼所社製J-100射出成形機を用いて、金型温度80℃で試験片を成形した。難燃性については、UL-94規格に定める手法にもとづき、1/32インチ(0.794mm)の厚みで試験した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

表1

組成(重量部)	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
(A) { PET-A ¹⁾	100	100	0	100	75	25	0	100	100	100
	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	25	75	100	0	0	0
(B) { G/F ⁴⁾	56	60	36	60	87	87	60	50	50	60
	タルク	0	0	20	0	0	0	0	0	0
(C) MCA ⁵⁾	20	20	20	20	20	20	30	20	0	20
(D) { TPP ⁶⁾	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20
	10	20	10	0	10	10	20	0	0	0
	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0
UV-94 試験結果										
ランク	V-0	HB	HB	V-2						
フレーミング 合計秒	40	26	45	37	45	48	19	測定 不可	193	47

【0027】

【表2】

表1 (続き)

- 1) ポリエチレンテレフタレート、クラレ社製、固有粘度0.68d1/g
- 2) ポリエチレンテレフタレート、鐘紡社製、固有粘度0.75d1/g
- 3) ポリブチレンテレフタレート、三菱化成社製、5010
- 4) ガラス繊維、旭ファイバーグラス社製、CS03JA416
- 5) メラミン・シアヌル酸付加物、三菱油化社製
- 6) トリフェニルリン酸、大八化学工業社製
- 7) レゾルシノール ピス(ジフェニルホスフェート)
- 8) レゾルシノール ピス(ジ-p-エチルフェニルホスフェート)

【0028】

【発明の効果】実施例及び比較例から、明らかにように
に、本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性が非常に優れ

ており、かつ、ハロゲン系難燃剤を含まないので、有害
ガスの発生及び腐食性がなく、電気・電子機器部品材料
として、工業的利用価値が極めて高い。